

⑭ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平3-179345

⑤Int. Cl.⁵

G 03 C 7/32

識別記号

庁内整理番号

7915-2H

④③公開 平成3年(1991)8月5日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全18頁)

⑤4発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

②特 願 平1-318630

②出 願 平 1 (1989)12月7日

⑦発明者 池 洲 悟 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

⑦出願人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

⑦④代理人 弁理士 岩間 芳雄

明細書

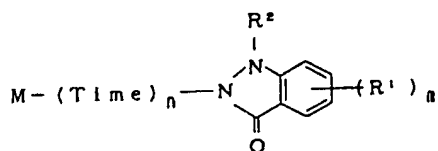
1. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

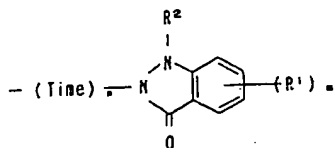
2. 特許請求の範囲

下記一般式〔I〕で表わされる化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式〔I〕



[式中、Mは現像主薬酸化物とカップリングすることにより、



を放出するマゼンタカブラー残基を表わし、 T_1 me はタイミング基を表わし、 R^1 は置換基を表わし、 R^2 は水素原子又は処理工程中に離脱する基を表わし、 n は 0 または 1、 m は 0 以上の整数を表わす。 m が 2 以上のとき、 R^1 は同じであっても異なってもよく、閉環構造をとってもよい。]

3、発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は発色性・粒状性・堅牢性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。

【発明の背景】

近年ハロゲン化銀カラー写真感光材料の高感度化と高画質化の研究はISO3200のカラーフィルムに見られるようにして高感度と高画質という相反する問題を克服し、大きな成果をあげてきたが、これには、ハロゲン化銀粒子成長の高度な制御および増感技術の進歩の他、高い反応性を有する2当量カブラーや現像抑制剤放出カブラー（DIRカブラー）等の機能性素材が重要な役割を果たして

きた。

しかしながら高感度化には必須の高反応性2当量カプラーも画質、特に粒状性を悪化させることが知られている。

また、ハロゲン化銀粒子の現像抑制により画質改良を行なうD I Rカプラーは添加量を多くすると感度の低下を引き起こすため、使用量が限定されている。従って高感度と高画質とを同時に改善するという目標をさらに進展させることは従来技術の改良ばかりでは困難となつてきているのが現状である。そこでカップリング反応した後、移動性の色素を生じ、見かけ上粒状性を改良するカプラーが特開昭57-82837号、同57-17950号等に提案されているが、色素が移動することによる鮮鋭性の劣化と粒状性の改良は同レベルであり画質の本質的な改良とはなり得ない。

また、特開昭56-135841号、同56-133734号、米国特許第4,310,618号、R. D. (リサーチ・ディスクロージャー) 19,633号等には画像形成カプラーを無色カプラーもしくは現像液に可溶性の

カプラーで保護したブロックドカプラーが開示されている。これらのカプラーは画像形成に必要な量の発色現像主薬酸化物を消費するだけでなく、余分な発色現像主薬酸化物をスカベンジする能力を併わせ持っており、通常の2当量カプラーに見られるような高反応性故の色素雲の高密度化を妨げるので粒状性に有利であるが、保護カプラーがカップリング反応した後画像形成カプラーが放出されるため感度の低下が著しく高感度用には適さない。

発色現像主薬酸化物をスカベンジするだけなら特開昭55-72158号、同59-5247号、同58-156932号等に記載されている汚染防止剤や英国特許第1,284,649号記載の白色カプラー等の使用も考えられるが、露光量とは無関係に一樣に分布するので感度低下を起こす。従ってハロゲン化銀乳剤層には極微量の使用しかできず画質改良効果は期待できない。

一方、発色現像主薬酸化物を画像形成カプラーと競争的にカップリング反応することで発色現像

主薬酸化物をスカベンジし微細な色素雲を形成するカプラーが英国特許第1,546,837号、特開昭52-150631号、同57-111537号等に記載されているが、スカベンジ能力が低く充分な画質改良効果は得られない。

また、特開昭57-138636号、同61-53643号、同61-84646号、同61-86751号、同61-102646号、同61-102647号、同61-107245号、同61-113060号には発色現像主薬酸化物をスカベンジしうる還元剤をイメージワイズに放出することで感度低下がなく、より微細で均質な色素雲を形成できるカプラーが開示されているが、記載された例示化合物はスカベンジ能がまだ低くかつ最高濃度が低下するという欠点があった。これらの現況において、発色性、粒状性ともによりすぐれたハロゲン化銀カラー写真感光材料が望まれていた。

一方、上記高感度化・高画質化の流れとともに堅牢性向上の努力がなされてきており、大きな成果をあげてきている。

しかしながら、日進月歩の写真業界においては

さらなる向上が望まれていた。

[発明の目的]

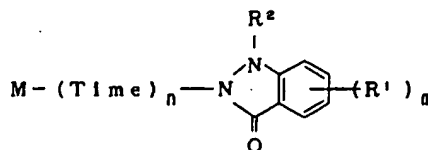
本発明の第1の目的は、発色性、粒状性ともにすぐれたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

第2の目的は、堅牢性にすぐれたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

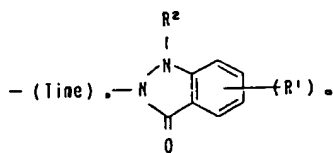
[発明の構成]

本発明の上記目的は、下記一般式[I]で表わされる化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料により達成される。

一般式[I]

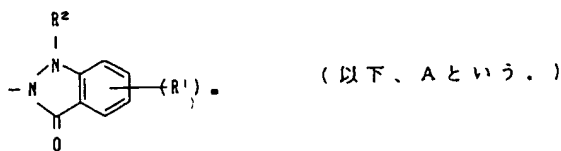


[式中、Mは現像主薬酸化物とカップリングすることにより、



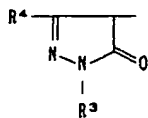
を放出するマゼンタカプラー残基を表わし、T i m e はタイミング基を表わし、R¹ は置換基を表わし、R² は水素原子又は処理工程中に離脱する基を表わし、n は 0 または 1、m は 0 以上の整数を表わす。m が 2 以上のとき、R¹ は同じであっても異なってもよく、閉環構造をとってもよい。]

上記一般式 [I] で表わされる化合物は、露光部において M が現像主薬の酸化体とカップリングし、直接またはタイミング基から放出される



は、現像主薬の酸化体とカップリング反応と酸化

一般式 [II]



[式中、R³ はアリール基を表わし、R⁴ はアシルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基又はカルバモイル基を表わす。]

R³ で表わされるアリール基としては、好ましくはフェニル基であり、該フェニル基は置換基を有してもよい。

置換基としては、例えば、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子）、アルキル基（例えばメチル基、エチル基）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基）、アリーロキシ基（例えばフェノキシ基、ナフチルオキシ基）、アシルアミノ基（例えばベンズアミド基、 α -(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)ナフチルアミド基)、スルホニルアミノ基（例えばベンゼンスルホンアミド基、*n*-ヘキサデカンスル

還元反応によって反応し、過剰の現像主薬の酸化体による潜像潜白を効率的におさえ、その結果、より微細で均質な色素雲を形成し、粒状性が向上する。さらには、A が非拡散化されると現像主薬の酸化体と、ハロゲン化銀近傍で効率的に反応することができる。

また A から色素が形成され画像形成に寄与するため発色性が向上する。

またさらには A から形成される色素が堅牢性に優れているため、前記一般式 [I] で表わされる化合物をハロゲン化銀カラー写真感光材料に含有させることによって堅牢性のより優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することができる。

一般式 [I] において、M はマゼンタカプラー残基を表わし、好ましくは 5-ピラゾロンマゼンタカプラー残基ならびにピラゾロトリアゾール系マゼンタカプラー残基である。

5-ピラゾロンマゼンタカプラー残基としては、例えば次の一般式 [II] で示されるものが挙げられる。

ホンアミド基)、スルファモイル基（例えばメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基)、カルバモイル基（例えば *n*-ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基)、スルホニル基（例えばメチルスルホニル基、*n*-ドデシルスルホニル基、ベンゼンスルホニル基)、アシルオキシ基、エステル基、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、ニトロ基が挙げられる。

R³ の具体的な例としては、フェニル基、2,4,6-トリクロロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、2-クロロ-4,6-ジメチルフェニル基、2,6-ジクロロ-4-メチルフェニル基、2,4-ジクロロ-6-メチルフェニル基、2,4-ジクロロ-6-メトキシフェニル基、2,6-ジクロロ-4-メトキシフェニル基、2,6-ジクロロ-4-[α -(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)アセトアミド]フェニル基等が挙げられる。

R⁴ で表わされるアシルアミノ基としては、例

例えばビバロイルアミノ基、*n*-テトラデカンアミド基、 α -(3-ペンタデシルフェノキシ)ブチルアミド基、3-[α -(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)アセトアミド]ベンズアミド基、ベンズアミド基、3-アセトアミドベンズアミド基、3-(3-*n*-ドデシルサクシンイミド)ベンズアミド基、3-(4-*n*-ドデシルオキシベンゼンスルホンアミド)ベンズアミド基が挙げられる。

R⁴で表わされるアニリノ基としては、例えばアニリノ基、2-クロロアニリノ基、2,4-ジクロロアニリノ基、2,4-ジクロロ-5-メトキシアニリノ基、4-シアノアニリノ基、2-クロロ-5-[α -(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)ブチルアミド]アニリノ基、2-クロロ-5-(3-オクタデセニルサクシンイミド)アニリノ基、2-クロロ-5-*n*-テトラデカンアミドアニリノ基、2-クロロ-5-[α -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)テトラデカンアミド]アニリノ基、2-クロロ-5-*n*-

-ヘキサデカンスルホンアミドアニリノ基が挙げられる。

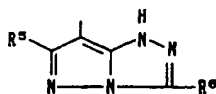
R⁴で表わされるウレイド基としては、例えばメチルウレイド基、フェニルウレイド基、3-[α -(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)ブチルアミド]フェニルウレイド基が挙げられる。

R⁴で表わされるカルバモイル基としては、例えば*n*-テトラデシルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、3-[α -(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)アセトアミド]フェニルカルバモイル基が挙げられる。

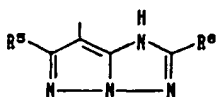
ピラゾロトリアゾール系マゼンタカブラー残基としては例えば次の一般式[Ⅲ]、[Ⅳ]で示されるものが挙げられる。

以下余白

一般式[Ⅲ]



一般式[Ⅳ]



上記一般式[Ⅲ]、[Ⅳ]においてR^a、R^bはアルキル基、アリール、ヘテロ環基を表わす。また、これらアルキル基、アリール基、ヘテロ環基は、酸素原子、窒素原子、イオウ原子を介して結合してもよく、アシルアミノ基、カルバモイル基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、ウレイド基、チオウレイド基、チオアミド基、スルホン基、スルホニルオキシ基等を介して結合してもよい。

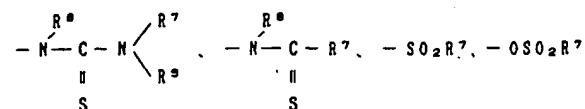
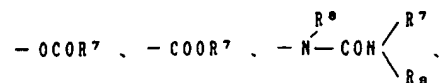
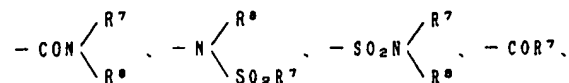
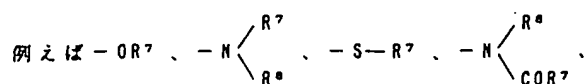
上記アルキル基としては、炭素数1から20の直鎖または分岐のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-オクチル基、*t*-オクチル基、ドデシル基、オクタデシル基)が挙げられる。これらに基は更に置換基(例えばハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基、アリール基、オキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、スルホンアミド基、スルファモイル基、イミド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基、アルコキシカルボニル基、アシル基)を有してもよい。具体的にはクロロメチル基、ブromoメチル基、トリクロロメチル基、 β -ニトロエチル基、 α -シアノブチル基、メトキシメチル基、エトキシエチル基、フェノキシエチル基、*N*-メチルアミノエチル基、ジメチルアミノブチル基、アセトアミノエチル基、ベンゾイルアミノ基、プロピル基、エチルカルバモイルエチル基、メタンスルホンアミドエチル基、エチルチオエチル基、*p*-メチキシフェニルチオメチル

基、フェニルメチル基、p-クロロフェニルメチル基、ナフチルエチル基、エトキシカルボニルエチル基、アセチルエチル基等)が挙げられる。

またアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が挙げられる。これらの基は更に前記アルキル基の項で示した置換基を有してもよい。

またヘテロ環基としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子のいずれかを少なくとも有する5員もしくは6員環のヘテロ環基が挙げられる。これらのヘテロ環基は芳香族性を有するものであっても或いは有しないものでよい。具体的には、例えばビリジル基、キノリル基、ピロリル基、モルホリル基、フラニル基、テトラヒドロフラニル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、チアジアゾリル基である。またこれらは前記アルキル基の項で示した置換基を有してもよい。

R^7 、 R^8 で示されるアルキル基、アリール基、ヘテロ環が窒素原子、酸素原子、イオウ原子、又は前記の結合基を介して結合したものとしては、



が挙げられる。ここで R^7 はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わし、 R^8 、 R^9 は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表す。

尚、ヘテロ環基がピラゾロトリアゾール系化合物の時はビス型のピラゾロトリアゾール系化合物を形成するがこれらは勿論本発明に包含されるマゼンタカブラーである。

一般式[I]において、Timeで表わされるタイミング基はカップリング速度の調節やタイミン

グ基に連結する基の拡散性を調節する目的で用いるものであり、目的に応じて用いても用いなくてもよい。

Timeで表わされるタイミング基としては、米国特許4,248,962号、特開昭57-56837号等に記載のようにカップリング反応によりカブラー残基より離脱した後、分子内求核置換反応により写真性有用基を離脱するもの、英国特許2,072,363号、特開昭57-154234号、同57-188035号等に記載のように共役系を介した電子移動により写真性有用基を離脱するもの、特開昭57-111536号に記載のように芳香族第1級アミン現像薬の酸化物とのカップリング反応により写真性有用基を離脱するもの等を挙げることができる。

一般式[I]において、 R^1 は置換基を表わす。置換基としては、例えば炭素数1から22の、置換または無置換の、鎖状または環状の、直鎖または分岐の、飽和または不飽和のアルキル基(例えばメチル基、i-プロピル基、i-ブチル基、シクロヘ

キシル基、ドデシル基、ブテニル基、ベンジル基、メトキシメチル基)、置換または無置換のアリール基(例えばフェニル基、4-カルボキシフェニル基、メシチル基)、ヘテロ環基(例えば2-ベンツチアゾリル基、2-イミダゾリル基、2-ベンツオキサゾリル基、1-フェニル-5-テトラゾリル基)、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ基、ドデシルチオ基等)、カルバモイル基(例えばカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、オクタロキシカルボニル基)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ基、4-ドデシルオキシフェニルチオ基)、アシルアミノ基(例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基)、スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基)、ウレイド基(例えばメチルウレイド基、フェニルウレイド基)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えばメトキシカルボニルアミノ基)、アリールオ

キシカルボニルアミノ基(例えばフェノキシカルボニルアミノ基)、スルファモイルアミノ基(例えばジメチルスルファモイルアミノ基)、アミノ基(例えばアミノ基、メチルアミノ基、ドデシルアミノ基、ジエチルアミノ基、アニリノ基)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ基)、ヒドロキシ基、カルボキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、クロル原子)、アシル基(例えばアセチル基、ベンゾイル基)が挙げられる。

これらの置換基はさらに置換基を有してもよい。

置換基の例としては、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、カルバモイル基、カルボキシ基、スルファモイル基、スルホニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基

が挙げられる。

一般式[I]において、 m は0以上の整数を表わす。 m が2以上のとき、 R^1 は同じであっても異なってもよく、閉環構造をとってもよい。また m は好ましくは1以上の整数である。

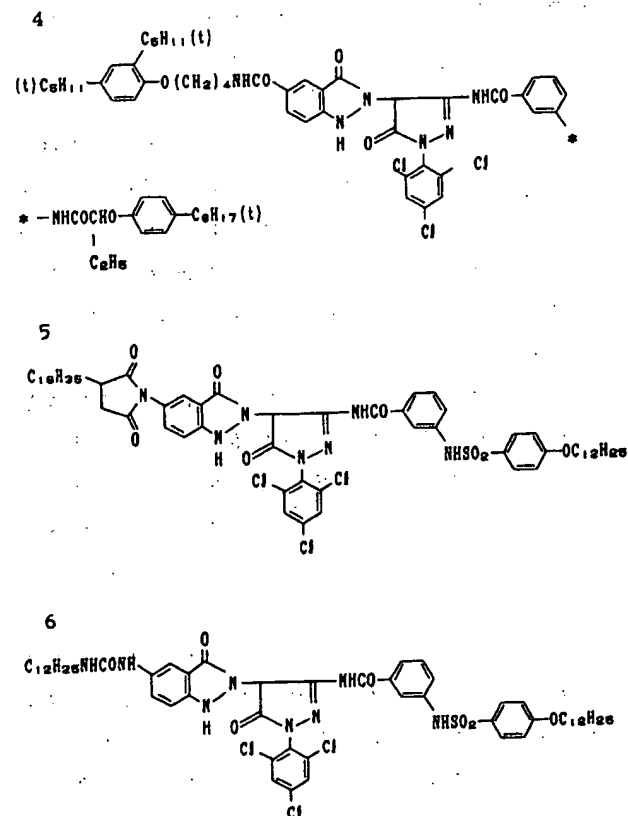
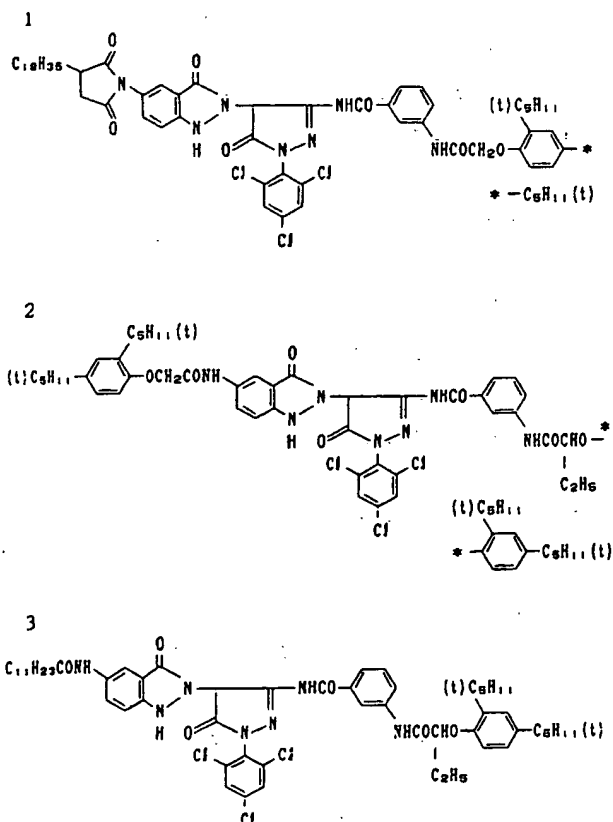
ここで R^1 はAを非拡散化するものでもそうでないものでもよいが、Aが非拡散化されると、現像主薬の酸化体とハロゲン化銀近傍で効率的に反応するという利点が生ずるので、 R^1 としてはAを非拡散化するものが好ましい。

一般式[I]において、 R^2 は水素原子又は処理工程中に離脱する基を表わす。

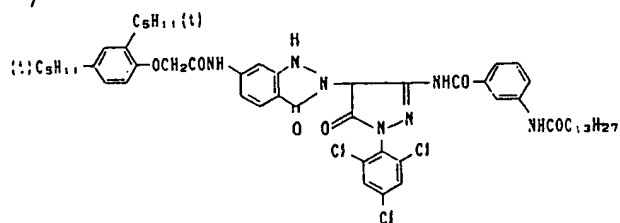
処理工程中に離脱する基としては、例えばアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基が挙げられる。

R^2 は水素原子であるのが好ましい。

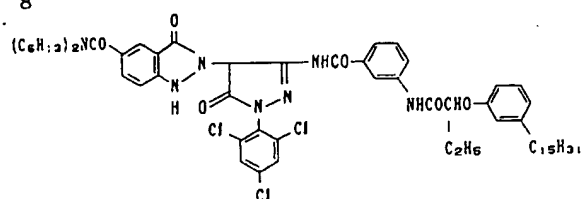
次に一般式[I]で表わされる化合物の具体例を示す。



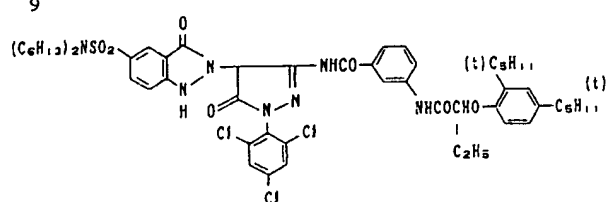
7



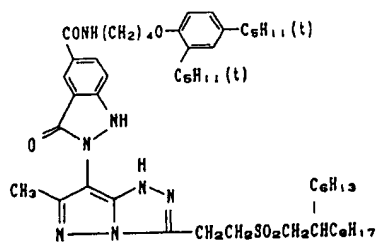
8



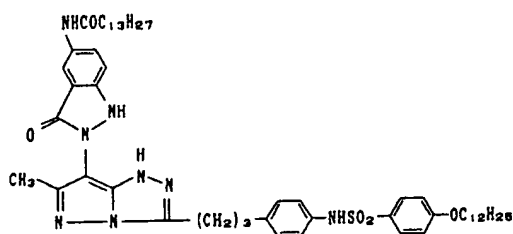
9



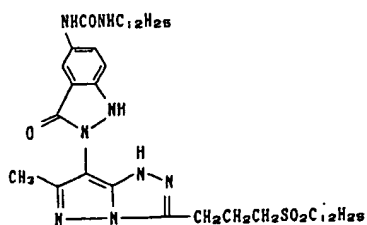
13



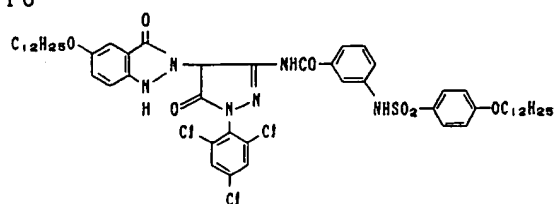
14



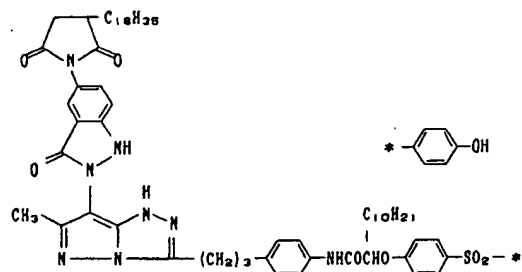
15



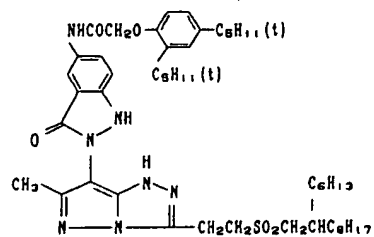
10



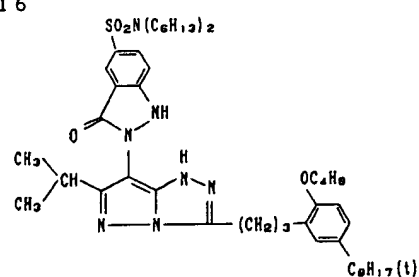
11



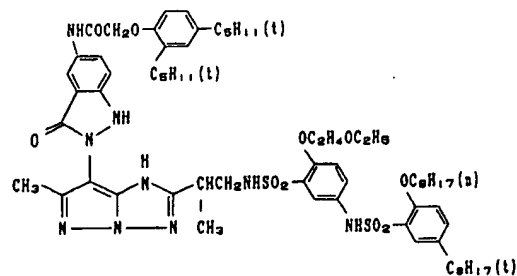
12



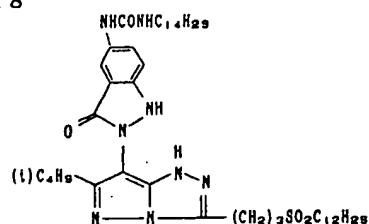
16

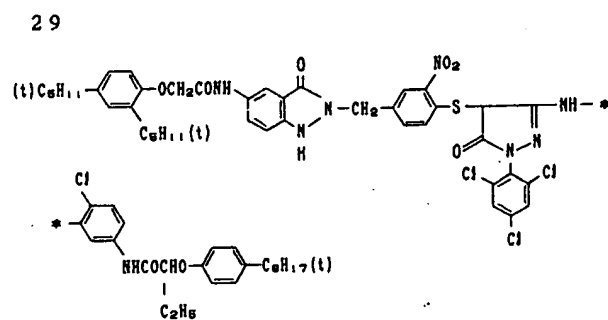
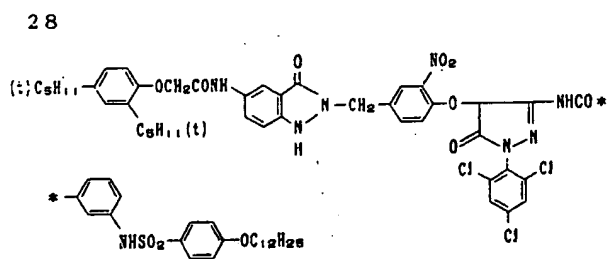
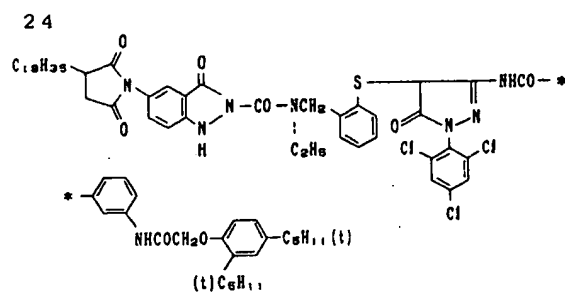
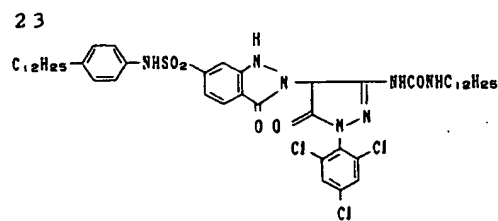
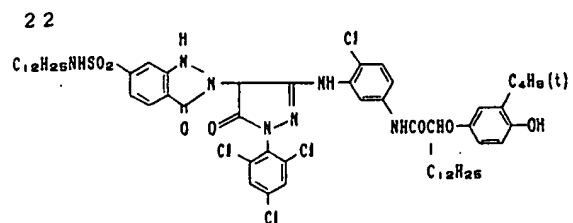
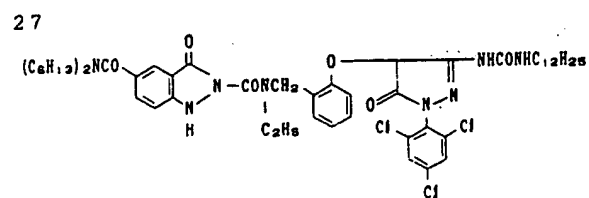
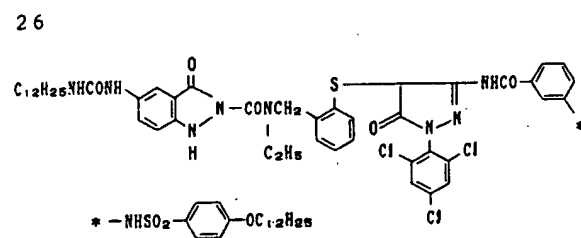
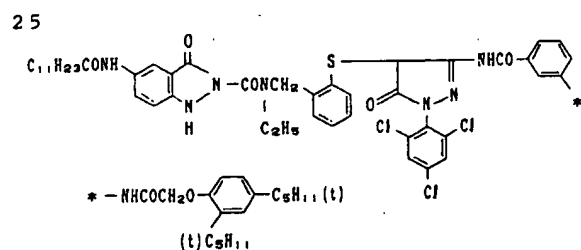
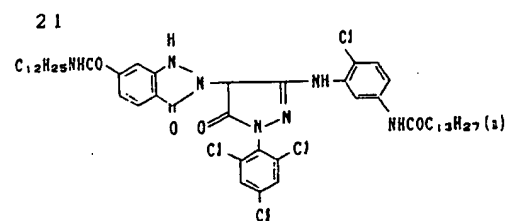
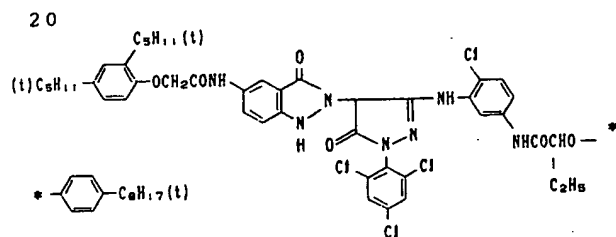
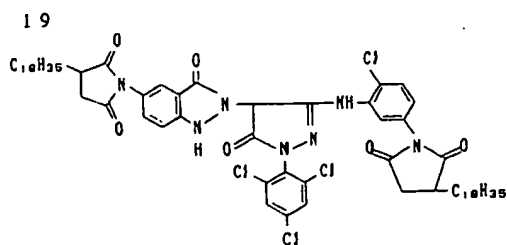


17

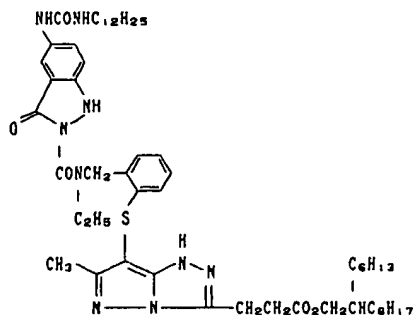


18

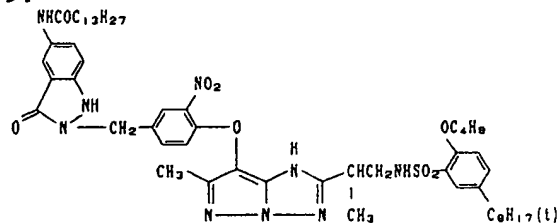




30



31

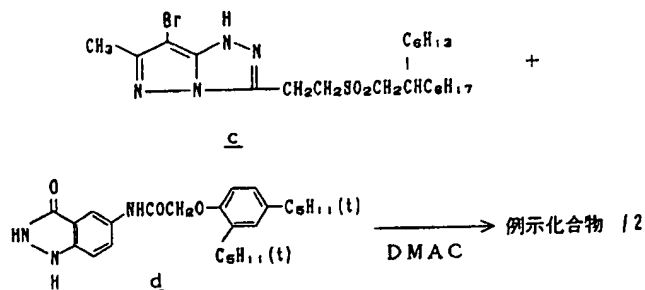


結晶し、8.4 g (収率70%)の例示化合物1を得た。

構造はNMR, IR, MASSにより確認した。

合成例2 (例示化合物12の合成)

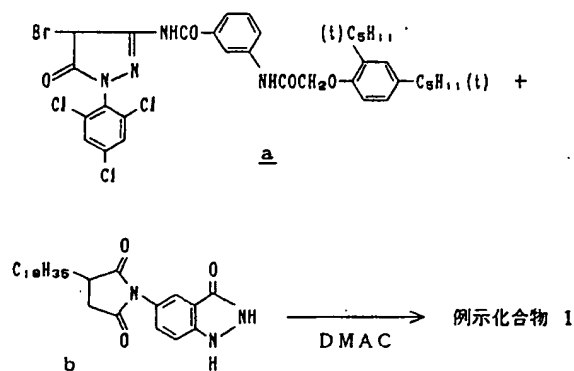
例示化合物12は以下のスキームに従って合成した。



5.17 g の c、8.4 g の d を混合し、この混合物に30mlのジメチルアセトアミド (DMAC) を加え、100℃で4時間加熱攪拌した。反応後、反応液を水300mlに加え、生成した結晶を濾過した。その後、この結晶をエタノールで再結晶し、6.15 g

合成例1 (例示化合物1の合成)

例示化合物1は以下のスキームに従って合成した。



7.5 g の a (米国特許3,006,759号明細書に従って合成した) と9.6 g の b を混合し、この混合物に30mlのジメチルアセトアミド (DMAC) を加え、120℃で5時間加熱攪拌した。反応後、反応液を水300mlに加え、生成した結晶を濾過した。その後、この結晶をアセトニトリル-酢酸エチルで再

(収率68%)の例示化合物12を得た。

構造はNMR, IR, MASSにより確認した。

本発明のカプラーは青感光性乳剤層、緑感光性乳剤層、赤感光性乳剤層の他、保護層、中間層等任意の層に含有できるが、少なくとも1つの感光性乳剤層に含有することが好ましい。

本発明のカプラーは単独でも、2種以上併用してもよい。本発明のカプラーの使用量はハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-4} \sim 1$ モル、好ましくは0.005～0.1モルである。

また、本発明のカプラーは、本発明外のカプラーと併用してもよく、その場合、本発明外のカプラーは本発明のカプラー1モル当たり0.01～100モル、好ましくは0.5～10モル用いられる。

本発明のカプラーをハロゲン化銀写真感光材料に含有させるには、固体分散法、ラテックス分散法、水中油滴型乳化分散法等、種々の方法を用いることができる。例えば水中油滴型乳化分散法は、上記カプラーを通常、沸点約150℃以上の高沸点有機溶媒 (例えばフタル酸エステル、リン酸エス

テル等)に、必要に応じて低沸点、及び／又は水溶性有機溶媒を併用して溶解し、ゼラチン水溶液などの親水性バインダー中に界面活性剤を用いて乳化分散した後、目的とする親水性コロイド層中に添加すればよい。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、減色法色再現を行うために、通常は写真用カプラーとしてマゼンタ、イエロー及びシアンの各カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層ならびに非感光性層が支持体上に適宜の層数及び層順で積層した構造を有しているが、該層数及び層順は重点性能、使用目的によって適宜変更してもよい。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料に用いられるハロゲン化銀としては臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀、塩臭化銀、及び塩化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものをを用いることができる。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、硫黄増感法、セレン増感法、還元増感法、貴金属増感法などにより化学増感される。

臭化銀94モル%) 0.2モルとゼラチン40gを含む写真乳剤1kgとそれぞれ混合し、硬膜剤として1, 2-ビス(ビニルスルホニル)エタンの2%溶液20mlを加え、三酢酸セルロースフィルム支持体上に塗布、乾燥した。

この層の上にゼラチン保護層を塗布して試料1~7を作製した。このときの試料の銀の塗布量は2g/m²であった。

以下余白

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、写真業界において、増感色素として知られている色素を用いて、所望の波長域に光学的に増感できる。

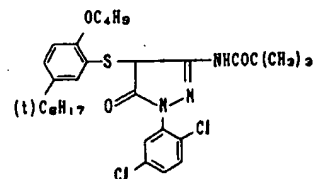
本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料には、画像安定剤、カブリ防止剤、硬膜剤、可塑剤、ラテックス、界面活性剤、色カブリ防止剤、紫外線吸収剤、マット剤、滑剤、帯電防止剤等の添加剤を任意に用いることができる。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、種々のカラー現像処理を行うことにより色素画像を形成することができる。

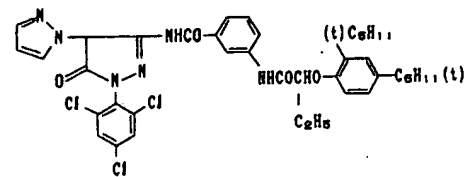
実施例 1

2×10^{-2} モルの例示カプラー1、4、10、25及び下記比較カプラーA~Cをそれぞれトリクレジルホスフェート15mlと酢酸エチル30mlの混合液に加熱溶解し、この溶液をアルカノールB(アルキルナフタレンスルホネート、デュボン社製) 1.5gを含む5%ゼラチン水溶液 300mlと混合し、コロイドミルにかけて乳化分散した。これらのカプラーの分散液を緑感性沃臭化銀(沃化銀6モル%、

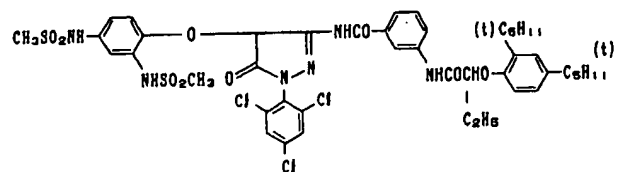
比較カプラーA



比較カプラーB



比較カプラーC



これらの試料を通常の方法でそれぞれウェッジ露光した後、次の処理工程にしたがって処理を行った。

<処理工程>

処理工程(38℃) 処理時間

発色現像 3分15秒
 漂 白 6分30秒
 水 洗 3分15秒
 定 着 6分30秒
 水 洗 3分15秒
 安定化 1分30秒
 乾 燥

処理工程において使用される処理液組成は下記の通りである。

<発色現像液組成>

4-アミノ-3-メチル-N-エチル
 -N-(β-ヒドロキシエチル)
 アニリン・硫酸塩 4.75g
 無水亜硫酸ナトリウム 4.25g
 ヒドロキシルアミン・1/2硫酸 2.0g

水を加えて1ℓとし、酢酸を用いてpH 6.0に調整する。

<安定液組成>

ホルマリン(37%水溶液) 1.5ml
 コニダックス(コニカ株式会社製) 7.5ml

水を加えて1ℓとする。

上記により得られたマゼンタ色素画像を濃度計(PD-7R コニカ機製)を用いて緑色光により測定し、カブリ及び最高濃度を算出した。

又マイクロデンシトメーター(PDM-5 コニカ機製)を用いて5×50μの走査口径で濃度0.8の部分走査してそのときのRMS粒状度(写真工業出版社の写真の化学 420~425頁、1982年に記載)を求め、試料6を100としたときの相対粒状性を算出した。

これとは別に各々の試料を短形波チャートに密着させて緑色濃度として1.0になるように露光し、前記のカラー現像処理を行った。得られた色素画像から前記デンシトメーターにて、各空間周波数ごとのMTFを求め、空間周波数50本/mmにおけ

無水炭酸カリウム 37.5g
 臭化ナトリウム 1.3g
 ニドリロ三酢酸・3ナトリウム塩
 (1水塩) 2.5g

水酸化カリウム 1.0g

水を加えて1ℓとし、水酸化カリウムを用いてpH 10.0に調整する。

<漂白液組成>

エチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)
 アンモニウム塩 100g
 エチレンジアミン四酢酸
 2アンモニウム塩 10.0g
 臭化アンモニウム 150.0g
 水酢酸 10ml

水を加えて1ℓとし、アンモニア水を用いてpH 6.0に調整する。

<定着液組成>

チオ硫酸アンモニウム 175.0g
 無水亜硫酸ナトリウム 8.5g
 メタ亜硫酸ナトリウム 2.3g

る相対周波数を試料6を100として算出した。
 結果を表-1に示す。

表-1

試料No	カブラー	最高濃度	カブリ	R M S (相対値)	M T F (相対値)
1(本発明)	例示カブラー1	3.03	0.07	87	107
2(本発明)	例示カブラー4	3.09	0.08	86	106
3(本発明)	例示カブラー10	3.10	0.07	83	104
4(本発明)	例示カブラー25	3.11	0.08	85	107
5(比較)	比較カブラーA	2.79	0.10	88	87
6(比較)	比較カブラーB	2.82	0.09	100	100
7(比較)	比較カブラーC	2.64	0.10	93	105

表-1より本発明のカブラーを用いた試料1~4は、最高濃度、カブリ、RMS粒状性、MTF鮮鋭性ともに優れており、発色性、画質がともに優れていることがわかる。

一方、比較カブラーAを用いた試料5は、通常

表-2

試料 No	カプラー	最高濃度	カブリ	R M S (相対値)	M T F (相対値)
8 (本発明)	例示カプラー-12	3.04	0.06	84	112
9 (本発明)	例示カプラー-14	3.11	0.07	82	110
10 (本発明)	例示カプラー-17	3.02	0.08	86	108
11 (本発明)	例示カプラー-30	3.14	0.07	85	109
12 (比較)	比較カプラー-D	2.85	0.09	100	100
13 (比較)	比較カプラー-E	2.70	0.10	93	106

(ただし、R M S 粒状性、M T F 鮮鋭性は試料 12 を 100 としたときの相対値で示した。)

の 2 当量カプラー B を用いた試料 6 に比較して、R M S 粒状性に改良効果がみられるもののまだ十分ではなく、また、M T F 鮮鋭性を著しく劣化させていることがわかる。

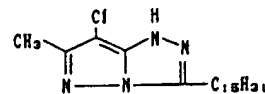
比較カプラー C を用いた試料 7 は、通常の 2 当量カプラー B を用いた試料 6 に比較して、R M S 粒状性、M T F 鮮鋭性に改良効果がみられるもののそれはまだ十分ではないことがわかる。

実施例 2

表-2 に示すカプラーを用いて実施例 1 と同様に試料 8 ~ 13 を作成した。得られた試料を実施例 1 と同様に処理を行った。その結果を表-2 に示す。

以下余白

比較カプラー-D



比較カプラー-E

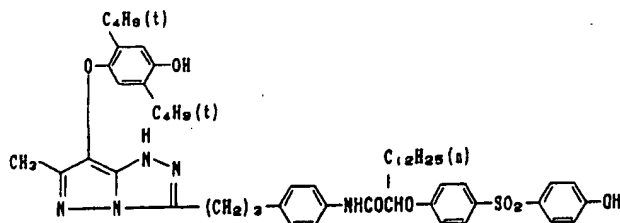


表-2 より本発明のカプラーを用いた試料 8 ~ 11 は、最高濃度、カブリ、R M S 粒状性、M T F 鮮鋭性ともに優れていることがわかる。

実施例 3

トリアセチルセルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を順次支持体面から形成して、試料 14 を作成した。

添加量は特に記載のない限り 1 m² 当りのものを示す。また、ハロゲン化銀とコロイド銀は銀に換算して示した。

第 1 層：ハレーション防止層 (H C - 1)

黒色コロイド銀を含むゼラチン層

第 2 層：中間層 (I . L .)

2, 5-ジ-tert-オクチルヒドロキノ
ンの乳化分散物を含むゼラチン層

第 3 層：低感度赤感性ハロゲン化銀乳剤層

(R L - 1)

平均粒径 (F) 0.30 μm, AgI 6 モル % を
含む AgBrI からなる

単分散乳剤 (乳剤 I) ……

銀塗布量 1.8 g / m²

増感色素 I ……

銀 1 モルに対して 6 × 10⁻³ モル

増感色素 II ……

銀 1 モルに対して 1.0 × 10⁻³ モル

シアンカプラー (C - 1) ……

銀 1 モルに対して 0.06 モル

カラーシアンカプラー (C C - 1) ……

銀 1 モルに対して 0.003 モル

D I R 化合物 (D - 1) ……

銀 1 モルに対して 0.0015 モル

D I R 化合物 (D - 2) ……

銀 1モルに対して 0.002 モル
 第4層；高感度赤感性ハロゲン化銀乳剤層
 (RH-1)
 平均粒径(平均) $0.5\mu m$, AgI 7.0 モル
 %を含む AgBrI からなる
 単分散乳剤(乳剤II)……
 銀塗布量 $1.3g/m^2$
 増感色素I……
 銀 1モルに対して 3×10^{-3} モル
 増感色素II……
 銀 1モルに対して 1.0×10^{-3} モル
 シアンカブラー(C-1)……
 銀 1モルに対して 0.02モル
 カラーシアンカブラー(CC-1)……
 銀 1モルに対して 0.0015モル
 DIR化合物(D-2)……
 銀 1モルに対して 0.001 モル
 第5層；中間層(IL)……
 第2層と同じ、ゼラチン層
 第6層；低感度緑感性ハロゲン化銀乳剤層

銀 1モルに対して 1.5×10^{-3} モル
 増感色素IV……
 銀 1モルに対して 1.0×10^{-3} モル
 マゼンタカブラー(M-1)……
 銀 1モルに対して 0.020モル
 カラーマゼンタカブラー(CM-1)……
 銀 1モルに対して 0.002モル
 DIR化合物(D-3)……
 銀 1モルに対して 0.0010モル
 第8層；イエローフィルター層(YC-1)
 黄色コロイド銀と2, 5-ジ-ヒ-オク
 チルハイドロキノンの乳化分散物とを含
 むゼラチン層
 第9層；低感度青感性ハロゲン化銀乳剤層
 (BL-1)
 平均粒径 $0.48\mu m$, AgI 6モル%を含む
 AgBrI からなる
 単分散乳剤(乳剤III)……
 銀塗布量 $0.9g/m^2$
 増感色素V……

(GL-1)
 乳剤I……
 銀塗布量 $1.5g/m^2$
 増感色素III……
 銀 1モルに対して 2.5×10^{-3} モル
 増感色素IV……
 銀 1モルに対して 1.2×10^{-3} モル
 マゼンタカブラー(M-1)……
 銀 1モルに対して 0.050モル
 カラーマゼンタカブラー(CM-1)……
 銀 1モルに対して 0.009モル
 DIR化合物(D-1)……
 銀 1モルに対して 0.0010モル
 DIR化合物(D-3)……
 銀 1モルに対して 0.0030モル
 第7層；高感度緑感性ハロゲン化銀乳剤層
 (GH-1)
 乳剤II……
 銀塗布量 $1.4g/m^2$
 増感色素III……
 銀 1モルに対して 1.3×10^{-3} モル
 イエローカブラー(Y-1)……
 銀 1モルに対して 0.29モル
 第10層；高感度青感性ハロゲン化銀乳剤層
 (BH-1)
 平均粒径 $0.8\mu m$, AgI 15 モル%を含む
 AgBrI からなる
 単分散乳剤(乳剤IV)……
 銀塗布量 $0.5g/m^2$
 増感色素V……
 銀 1モルに対して 1.0×10^{-3} モル
 イエローカブラー(Y-1)……
 銀 1モルに対して 0.08モル
 DIR化合物(D-2)……
 銀 1モルに対して 0.0015モル
 第11層；第1保護層(Pro-1)
 沃臭化銀(AgI 1モル%平均粒径 $0.07\mu m$)
 銀塗布量 $0.5g/m^2$
 紫外線吸収剤UV-1、UV-2を含む
 ゼラチン層

第12層；第2保護層（Pro-2）

ポリメチルメタクリレート粒子（直径
1.5 μ m）及びホルマリンスカベンジャー
（HS-1）を含むゼラチン層

尚各層には上記組成の他に、ゼラチン硬膜剤
（H-1）や界面活性剤を添加した。

試料14の層6のマゼンタカプラーM-1の半分
を比較カプラーA、B、Cおよび本発明の例示化
合物2、5、8、10、29の等モルで置き換えた以
外は試料14と同様にして試料15~22を作成した。

各層に含まれる化合物は下記の通りである。

増感色素I；アンヒドロ5，5'-ジクロロ-9
-エチル-3，3'-ジ-（3-ス
ルホプロピル）チアカルボシアニン
ヒドロキシド

増感色素II；アンヒドロ9-エチル-3，3'-
ジ-（3-スルホプロピル）-4，
5，4'，5'-ジベンゾチアカル
ボシアニンヒドロキシド

増感色素III；アンヒドロ5，5'-ジフェニル-

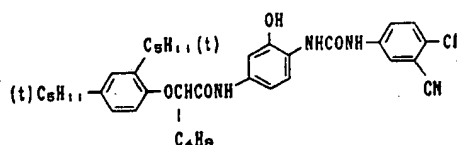
9-エチル-3，3'-ジ-（3-
スルホプロピル）オキサカルボシア
ニンヒドロキシド

増感色素IV；アンヒドロ9-エチル-3，3'-
ジ-（3-スルホプロピル）-5，
6，5'，6'-ジベンゾオキサカ
ルボシアニンヒドロキシド

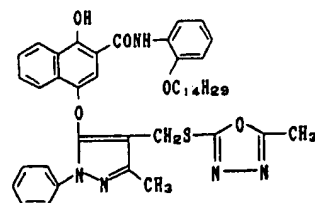
増感色素V；アンヒドロ3，3'-ジ-（3-ス
ルホプロピル）-4，5-ベンゾ-
5'-メトキシチアアジアニン

以下余白

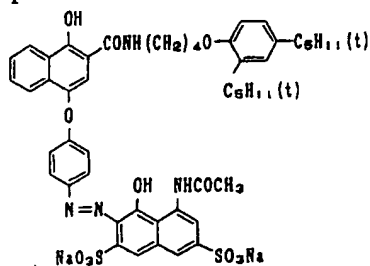
C-1



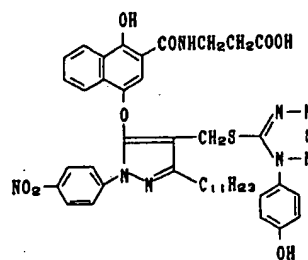
D-2



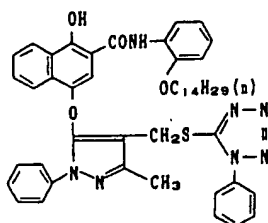
CC-1



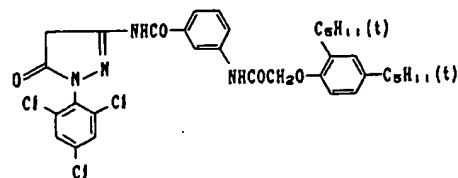
D-3



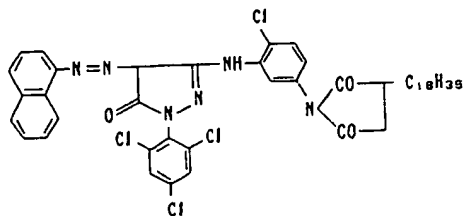
D-1



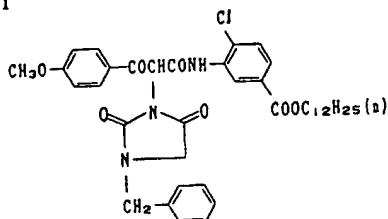
M-1



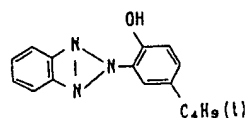
CM-1



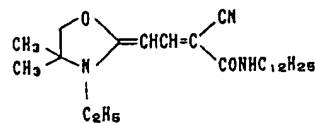
Y-1



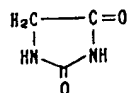
UV-1



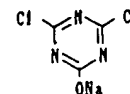
UV-2



HS-1



H-1



このようにして作成した各試料にセンチメートル用露光を与えて、実施例 1 と同様なカラー現像処理を行い、緑色光により測定し、最高濃度を求めた。

また、発色画像試料をコニカカラーペーパーに 10 倍に引伸ばして、カラーペーパー現像処理 (C P K-18 P) を行い、目視で粒状性を判断し 1 ～ 5 のグレイドで心理的粒状性を評価した。数値の大きい程粒状性が良好であることを示す。

結果を表-3 に示す。

表-3

試料 No.	カ プ ラ ー	最高濃度	プリント 粒 状 性
14 (比較)	M-1	2.70	3
15 (比較)	M-1、比較カプラー A	2.81	3～4
16 (比較)	M-1、比較カプラー B	2.83	2～3
17 (比較)	M-1、比較カプラー C	2.71	4
18 (本発明)	M-1、例示化合物 2	3.06	5
19 (本発明)	M-1、例示化合物 5	3.08	5
20 (本発明)	M-1、例示化合物 18	3.09	5
21 (本発明)	M-1、例示化合物 10	3.05	5
22 (本発明)	M-1、例示化合物 29	3.04	5

表-3 より、比較試料である 14、16 は粒状性の改良が全く見られず比較カプラー A、C を用いた比較試料 15、17 は、粒状性の改良が見られるもののまだ不十分である。

これに対して本発明のカプラーを用いた試料は、粒状性に優れており、なおかつ高い最高濃度が得られることがわかる。

実施例 4

(ハロゲン化銀乳剤の調整)

中性法、同時混合法により、表-4 に示す 3 種類のハロゲン化銀乳剤を調整した。

表-4

乳剤 No.	AgCl %	AgBr %	平均 粒径 μ	化学増感剤	分光増感色素
Em-1	100	0	0.67	チオ硫酸 *1	SD-1 *3
Em-2	99.5	0.5	0.46	ナトリウム	SD-2 *4
Em-3	99.5	0.5	0.43	塩化金 *2	SD-3 *5

*1 ハロゲン化銀 1モル当り 2mg 添加

*2 ハロゲン化銀 1モル当り 5×10^{-3} モル添加

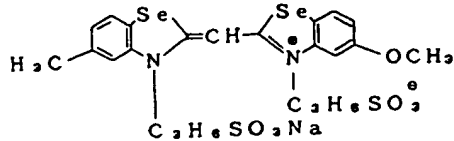
*3 ハロゲン化銀 1モル当り 0.9ミリモル添加

*4 ハロゲン化銀 1モル当り 0.7ミリモル添加

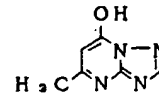
*5 ハロゲン化銀 1モル当り 0.2ミリモル添加

それぞれのハロゲン化銀乳剤は化学増感終了後に乳剤安定剤として下記に示す S T B-1 をハロゲン化銀 1モル当り、 5×10^{-3} モル添加した。

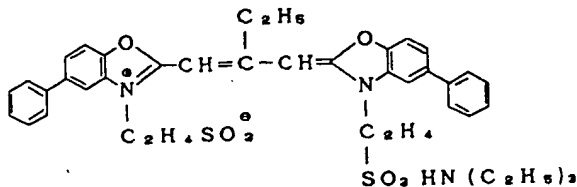
SD-1



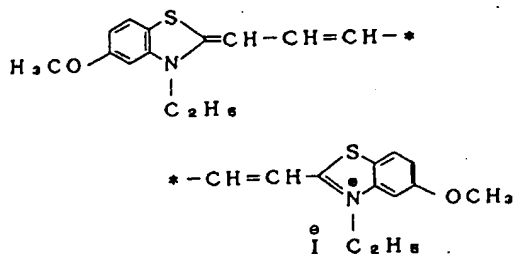
STB-1



SD-2



SD-3



層3……ゼラチン(1.4g)と0.2gの緑感光性ハロゲン化銀乳剤(E m-2)と0.66gの下記のマゼンタカブラー(M-2)、0.25gの光安定剤S T-2および0.01gのH Q-1を溶解したD O P 0.5gと6mgの下記のフィルター染料A I-1を含有している層。

層4……ゼラチン(1.2g)と下記0.6gの紫外線吸収剤U V-3及び0.05gのH Q-1を溶解した0.3gのD N Pを含有している層。

層5……ゼラチン(1.4g)と0.20gの赤感光性ハロゲン化銀乳剤(E m-3)、および0.54gのシアンカブラー(C-2)と0.01gのH Q-1及び0.3gのS T-1を溶解した0.3gのD O Pを含有している層。

層6……ゼラチン(1.1g)と0.2gのU V-3を溶解した0.2gのD O P及び5mgの下記フィルター染料A I-2を含有している層。

層7……ゼラチン(1.0g)と0.05gの2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシトリアジンナトリウムを含有している層。

(ハロゲン化銀カラー写真感光材料試料の作成)

次いで以下の層1~7を両面をポリエチレンで被覆した紙支持体上に順次塗設(同時塗布)し、試料23を作成した。(なお、添加量は感光材料1㎡当りの量で示す。)

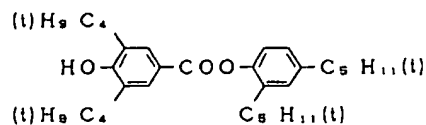
層1……ゼラチン(1.2g)と0.29g(銀換算、以下同じ)の青感光性ハロゲン化銀乳剤(E m-1)、そして0.75gのイエローカブラー(Y-2)、0.3gの光安定剤S T-1及び0.015gの2,5-ジオクタルヒドロキノン(H Q-1)を溶解した0.3gのジノニルフタレート(D N P)を含有している層。

層2……ゼラチン(0.9g)と0.04gのH Q-1を溶解した0.2gのD O P(ジオクタルフタレート)を含有している層。

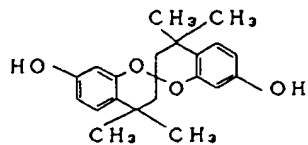
また、試料23の層3のマゼンタカブラー(M-2)を、等モルの表-5に示すマゼンタカブラーにかえた以外は試料23と同様にして試料24~27を作成した。

以下余白

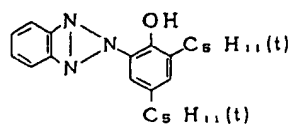
ST-1



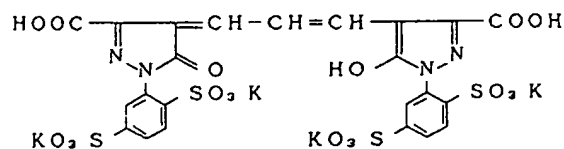
ST-2



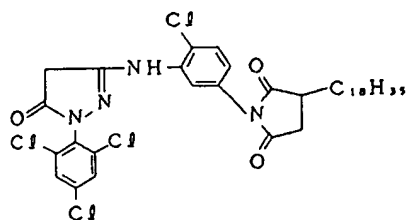
UV-3



AI-1



M-2



上記で得た試料を常法に従って光学機を通して露光後、次の工程で処理を行った。

上記各処理済試料をキセノンフェードメーターに16日間照射し、色素画像の耐光性を調べた。

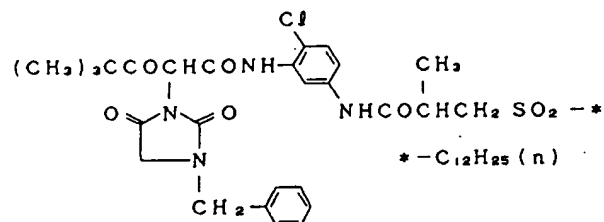
結果を表-5に示す。

以下余白

AI-2



Y-2



C-2

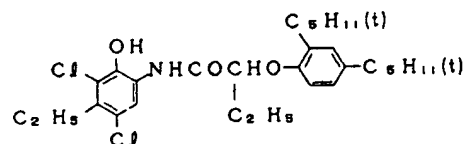


表-5

試料No	カプラー	マゼンタ色素画像 耐光残存率(%)
23(比較)	M-2	32
24(本発明)	例示化合物 19	57
25(本発明)	例示化合物 20	58
26(本発明)	例示化合物 21	62
27(本発明)	例示化合物 22	60

表-5より本発明のカプラーを用いた試料は耐光性に優れていることがわかる。

〔処理工程〕

	温度	時間
発色現像	34.7±0.3℃	45秒
漂白定着	34.7±0.5℃	45秒
安定化	30～34℃	90秒
乾燥	60～80℃	60秒

〔発色現像液〕

純水	800ml
トリエタノールアミン	80
N,N-ジエチルヒドロキシアミン	50

塩化カリウム 2g
 N-エチル-N-β-メタン
 スルホンアミドエチル-3-メチル
 -4-アミノアニリン硫酸塩 5g
 テトラポリリン酸ナトリウム 2g
 炭酸カリウム 30g
 亜硫酸カリウム 0.2g
 蛍光増白剤(4,4'-ジアミノ
 スチルベンジスルホン酸誘導体) 1g
 純水を加えて全量を 1ℓとし、pH10.2に調整す

る。

〔漂白定着液〕

エチレンジアミンテトラ酢酸第2鉄
 アンモニウム2水塩 60g
 エチレンジアミンテトラ酢酸 3g
 ナオ硫酸アンモニウム(70%溶液) 100ml
 亜硫酸アンモニウム(40%溶液) 27.5ml
 炭酸カリウム又は水酢酸でpH 5.7に調整し水を加えて全量を 1ℓとする。

〔安定化液〕

5-クロロ-2-メチル-4-
 イソチアゾリン3-オン 1g
 1-ヒドロキシエチリデン-
 1,1'-ジホスホン酸 2g
 水を加えて全量を 1ℓとし、硫酸又は水酸化カリウムにてpHを 7.0に調整する。

〔発明の効果〕

本発明のカプラーを用いることにより発色性・粒状性及び堅牢性のすぐれたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することができる。

出願人 コニカ株式会社
 代理人 岩間芳雄